

## بررسی اثر کاتیون های کلسیم و منیزیم بر کارآیی حذف اسید هیومیک توسط فرآیند $UV/TiO_2$

محمد ملکوتیان<sup>۱\*</sup>، کامیار یغمائی<sup>۲</sup>، فاطمه منصوری<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران؛ <sup>۲</sup>گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران؛ <sup>۳</sup>دانشجو، گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران.

تاریخ دریافت: ۹۱/۱۱/۱ تاریخ پذیرش: ۹۳/۵/۲۹

### چکیده:

زمینه و هدف: اسید هیومیک (HA) از تجزیه عناصر گیاهی و حیوانی آزاد می شود. مواد هیومیکی به عنوان پیش ساز محصولات جانبی گندزدایی در فرآیند کلرزی نقش دارند. هدف از مطالعه حاضر بررسی اثر کاتیون های  $Mg^{2+}$ ،  $Ca^{2+}$  بر کارآیی حذف اسید هیومیک توسط  $UV/TiO_2$  بود.

روش بررسی: در این مطالعه نیمه تجربی تأثیر پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ )، غلظت  $Ca^{2+}$  و غلظت  $Mg^{2+}$  بر میزان حذف اسید هیومیک با استفاده از روش  $UV/TiO_2$  بر روی آب سنتتیک و آب خام زاینده رود اصفهان بررسی شد.

یافته ها: غلظت بهینه کاتالیست نانو ذره دی اکسید تیتانیوم جهت حذف اسید هیومیک  $1g/L$  بدست آمد. تحت شرایط اسیدی ( $pH=3$ ) در زمان تماس ۶۰ دقیقه بالاترین راندمان حذف به دست آمد. کارآیی حذف HA به روش  $UV/TiO_2$  با افزایش زمان تماس کاهش یافت. در حضور یون های  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  میزان حذف HA به روش  $UV/TiO_2$  افزایش یافت.

نتیجه گیری: فرآیند فتوکاتالیتیسی نانو ذره دی اکسید تیتانیوم منجر به کاهش قابل ملاحظه ای از مواد هیومیکی موجود در آب می شود. اگر آب یا فاضلاب حاوی میزان بالایی از ترکیبات مقاوم و سختی باشند، می توان با یک تصفیه فتوکاتالیتیکی مقدماتی این ترکیبات را شکسته و به محصولات جانبی قابل تجزیه تغییر شکل داد.

واژه های کلیدی: مواد آلی، کلسیم، منیزیم، نانو ذره دی اکسید تیتانیوم، اسید هیومیک، اکسیداسیون فتوکاتالیتیکی.

### مقدمه:

اسید هیومیک (HA) مرکب از یک اسکلت از واحدهای عرضی آلکیل-آروماتیک است. یکسری گروه های تابعه متغیری نظیر کربوکسیلیک و فنلیک، باعث شده اسید هیومیک در محلول های آبی بار منفی داشته باشد. حلالیت اسید هیومیک در بستر آبی همچنین به تعداد گروه های  $COOH$  و  $OH$  وابسته است (۴). غلظت مواد هیومیکی بر حسب منطقه متفاوت است که میزان آن ها در آب های طبیعی در محدوده  $10-100 mg/L$  است (۵). مواد هیومیکی به عنوان پیش ساز محصولات جانبی گندزدایی

اسید هیومیک (HA) یک ترکیب کلیدی از مواد هیومیکی است که از تجزیه عناصر گیاهی و حیوانی آبی آزاد می شود. حضور مواد هیومیکی در آب آشامیدنی می تواند طعم و رنگ نامطلوب ایجاد کند (۱). مواد آلی آب را به دو جزء اصلی هیدروفیلیک (آبدوست) و هیدروفوبیک (آبگریز) تقسیم می نمایند. اجزاء آب دوست مواد آلی، پتانسیل بالاتری در تشکیل هالواسیتیک اسیدها (Haloacetic Acid) و اجزاء آب گریز پتانسیل بالاتری در تشکیل تری هالومتان ها (Trihalomethans) دارند (۲، ۳).

روش ها واکنش های فتوکاتالیتیکی  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  مفید است (۱۰).  $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$ ،  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  تولید شود. از بین این

روش  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  یک فرآیند خوش آتیه برای تصفیه و ضد عفونی است (۱۱). استفاده از  $\text{TiO}_2$  غالباً بیشتر ناشی از ماهیت شیمیایی مناسب، غیر سمی بودن، پایداری بالا و هزینه نسبتاً کم آن است که می توان دوباره بدون اینکه کارایی فتوشیمیایی آن به طور قابل ملاحظه ای از دست برود بازیافت نمود (۱۲،۱۳).

Nefedov و همکاران در روسیه و Yoon و همکاران در کره جنوبی گزارش دادند که یون های کاتیونی یک نقش مهمی را در جذب HA در محلول های آبی بازی می کنند و گزارش شده که جذب ایجاد شده از HA به وسیله ی یون کلسیم پلی است بین HA محلول و HA جذب شده در سطح  $\text{TiO}_2$  که می تواند با افزایش pH افزایش یابد (۱۴،۱۵).

Li و همکاران گزارش کردند که کاتیون های فلزی با اضافه کردن بارهای مثبت کارایی نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  را افزایش می دهند (۸). Li و همکاران ثابت کردند که کاتیون های منیزیم سرعت اکسیداسیون فتوکاتالیتیکی را با افزایش تولید فتوالکترون ها و حفره ها افزایش می دهد و از دوباره ترکیب شدن آن ها جلوگیری می کنند (۱۶).

Bertelli و همکاران در ایتالیا (۲۰۰۶) و Hoffmann و همکاران در آلمان (۱۹۹۵) گزارش دادند که استفاده از فتوکاتالیزورهای کاتالستی نیمه هادی نظیر  $\text{TiO}_2$  یک روش مناسب برای حذف ترکیبات آلی از آب است، در این فرآیند فتوکاتالست فوتون های کافی را از اشعه UV جذب می کند تا اکسیدان های قوی شامل رادیکال  $\text{OH}^\cdot$  تولید نماید که ترکیبات آلی جذب شده روی سطح کاتالست را تجزیه کند (۱۷،۱۸). Wang و همکاران در چین گزارش دادند که کاربرد فرآیند کاهش

(Disinfection By-product= DBPs) در فرآیند کلرزنی نقش دارند و مواد سرطان زایی را نظیر تری هالومتان ها تولید می نمایند. مرحله ی اول قانون D/DBP مقادیر (MCL) Maximum contaminant level و (MCLG) Maximum contaminant level goals را برای تری هالومتان ها تعیین می نماید. مقادیر MCLs و MCLG برای DBPs در مرحله ی اول این قانون به ترتیب (mg/L) ۰/۰۸ و ۰/۰۶ است (۶).

مرحله دوم قانون D/DBP مقادیر کمتری را پیشنهاد نموده و طبق این قانون MCLs برای تری هالومتان ها، ۰/۰۳ mg/L می باشد (۷). مصرف آب آشامیدنی کلرزنی شده با سرطان مثانه، سرطان دستگاه گوارش و برخی نارسایی های تولید مثلی در ارتباط است؛ لذا حذف اسید هیومیک قبل از کلرزنی آب آشامیدنی ضروریست (۱،۳،۸). تصفیه متداول نظیر انعقاد، ته نشینی، فیلتراسیون، تعویض یون، استفاده از کربن فعال یا تصفیه بیولوژیکی، روش های فتوکاتالیتیکی پیشرفته، جهت کاهش محتوای آلی آب به کار برده شده اند. فرآیند انعقاد به عنوان متداول ترین سیستم تصفیه آب همانگونه که در بسیاری از سیستم های تصفیه آب در ایران بهره برداری می شود برای حذف کدورت بهینه شده است (۲). در بسیاری از کشورها اسید هیومیک قبل از کلرزنی به وسیله ی انعقاد با سولفات آلومینیوم و فیلتراسیون از آب حذف می شود. در فرآیند انعقاد دو مشکل مهم مطرح است: ۱- لجن تولید شده با غلظت بالای آلوم، ۲- لزوم کنترل کیفیت آب تصفیه شده در روند انعقاد با غلظت بالای آلومینیوم و هزینه های مرتبط با آن (۹).

برای حل این مشکلات فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مطرح شده اند. به طور معمول فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته رادیکال های اکسید کننده را استفاده می کنند تا ترکیبات آلی را به  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  تجزیه نمایند. رادیکال هیدروکسیل می تواند در محلول های آبی با استفاده از  $\text{O}_3/\text{UV}$ ،  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ،

محتوای عنصر شامل: Nb ( $\leq 80 \text{ ppm}$ )، S ( $\leq 120 \text{ ppm}$ )، Ca ( $\leq 75 \text{ ppm}$ )، Si ( $\leq 120 \text{ ppm}$ )، Mg ( $\leq 65 \text{ ppm}$ ) و Al ( $\leq 17 \text{ ppm}$ ) بود.

با توجه به محدوده اسید هیومیک موجود در آب خام، محلول استوک اسید هیومیک تهیه گردید. برای این منظور ابتدا محلول با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر اسید هیومیک با حل ۱ g/L از نمک سدیم اسید هیومیک در ۲۰ mL از محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید (NaOH) تهیه و از این محلول، ۵ محلول با غلظت های ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ میلی گرم در لیتر (محدوده میزان اسید هیومیک آب خام) تهیه گردید. سپس میزان اسید هیومیک این محلول ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر قرائت گردید و منحنی کالیبراسیون رسم شده و غلظت اسید هیومیک نمونه واقعی تعیین گردید. سپس آزمایشات محلول سنتتیک که غلظت اسید هیومیک آن برابر میانگین غلظت اسید هیومیک در آب خام بود، انجام گرفت. محلول استوک تهیه شده در دمای ۴ درجه سانتی گراد در تاریکی جهت آزمایشات بعدی ذخیره گردید.

به منظور بررسی کیفیت آب در نمونه های مورد نظر، ویژگی های فیزیکی و شیمیایی آب شامل: غلظت اسید هیومیک، pH، هدایت الکتریکی، کدورت، کلسیم، منیزیم، سختی کل، سولفات، کل جامدات محلول، کل کربن آلی براساس روش های استاندارد برای آزمایشات فیزیکی و شیمیایی آب بررسی شد (۲۰).

جهت انجام آزمایشات فتوکاتالیستی پارامترهای مختلفی از جمله pH (۹،۷،۵،۳) زمان تماس (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۰۵، ۱۲۰، ۱۳۵، ۱۵۰ دقیقه)، غلظت اولیه نانو ذره  $\text{TiO}_2$  (۰/۷۵، ۰/۵ mg/۱۰۰۰ mL) و چهار غلظت (۱/۵، ۰/۲۰، ۰/۸۰، ۰/۲۰۰ mg/۱۰۰۰ mL) از کاتیون های  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Mg}^{2+}$  با استفاده از نمک  $\text{CaCl}_2$  و  $\text{MgCl}_2$  مورد آزمایش قرار گرفت. با تغییر در یک پارامتر و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها تعداد نمونه ها برای آزمایشات سنتتیک و واقعی ۵۶ نمونه به دست آمد. در هر آزمایش مقدار ۱ Lit از نمونه آب مورد

فتوکاتالیسی  $\text{TiO}_2$  به طور اثر بخشی کاتیون های فلزی سمی مختلفی را نظیر  $\text{Hg(II)}$ ،  $\text{Se(IV)}$ ،  $\text{Cd(II)}$ ،  $\text{Zn(II)}$ ،  $\text{Cu(II)}$  و  $\text{Cr(VI)}$  حذف می نماید (۱۹). هدف از این تحقیق بررسی اثر کاتیون های  $\text{Mg}^{2+}$ ،  $\text{Ca}^{2+}$  بر کارایی حذف اسید هیومیک توسط فرآیند UV/ $\text{TiO}_2$  بود.

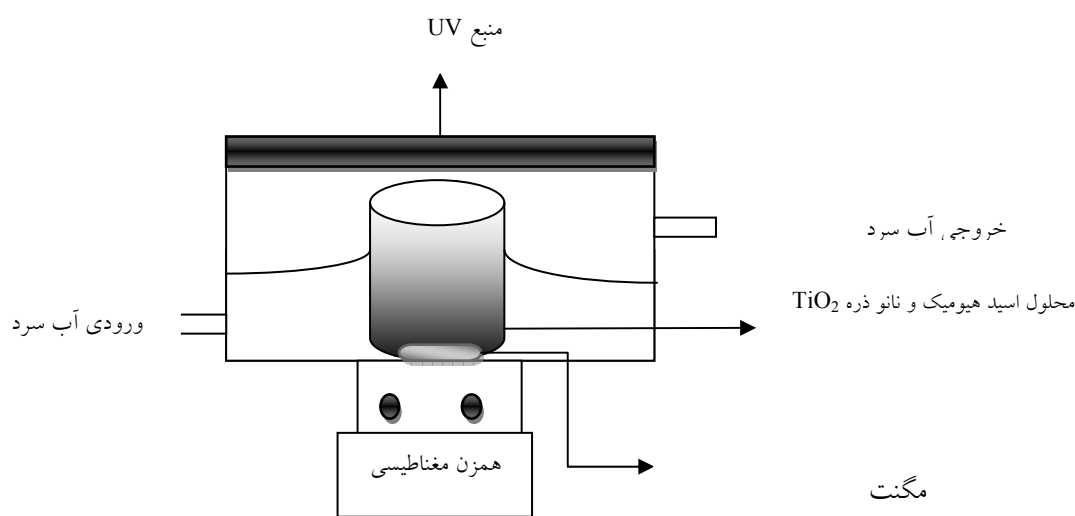
## روش بررسی:

این پژوهش مطالعه کاربردی - نیمه تجربی است که در سال ۱۳۹۰ در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام گرفت. آزمایشات هم بر روی نمونه سنتتیک و هم بر روی آب خام زاینده رود اصفهان انجام گرفت.

برای نمونه برداری از بطری های شیشه ای به حجم ۵۰۰ میلی لیتر که با استفاده از ورق های آلومینیومی از نور خورشید حفظ می شدند استفاده گردید. بطری ها قبل از نمونه برداری با اسید نیتریک ۵٪ شستشو داده شدند و سپس با آب مقطر یون زدایی شدند. نمونه آب خام از رودخانه زاینده رود اصفهان قبل از ورود به تصفیه خانه بابا شیخعلی اصفهان جمع آوری شد. نمونه برداری به صورت تصادفی و در عمق میانی آب و در وسط رودخانه انجام گرفت. نمونه ها با نگهداری در مجاورت یخ با حداقل تماس روشنائی و هوا جهت آنالیز به آزمایشگاه انتقال داده شد و سپس آب خام از فیلترهای  $0.2 \mu\text{m}$  از نوع Tetra Fluoro Ethylene Poly (PTFE)، ساخت شرکت Mann آلمان) برای حذف ذرات معلق در آب گذرانده شد و در دمای  $4^\circ\text{C}$  در تاریکی ذخیره شد (۱۷).

کلیه مواد مورد نیاز شیمیایی از شرکت مرک آلمان و شرکت آلد ریچ خریداری گردید. نانو ذره  $\text{TiO}_2$  (rutile) پودر سفید رنگ با اندازه مؤثر ۲۰ nm، سطح ویژه  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  چگالی ظاهری  $0.46 \text{ g}/\text{m}^3$  و درجه خلوص ۹۹٪ بود که از شرکت نانو پارس لیما (تهران) تهیه شد. مشخصات نانو ذره مورد استفاده از نظر

فاصله ۱۰ سانتی متری از سطح محلول اسید هیومیک و نانو ذره  $\text{TiO}_2$  یک منبع UV جیوه ای با شدت اشعه  $280 \text{ W/cm}^2$  با ماکزیمم طول موج  $360 \text{ nm}$  قرار گرفته است. راکتور از دو قسمت، ۱- محفظه واکنش: که دارای حجم مفیدی برابر با  $1000 \text{ ml}$  بود که کل مراحل آزمایش در آن انجام گرفت و ۲- محفظه ثانویه: که محفظه اصلی را در برگرفته و دارای حجم مفید ۲ لیتر بوده و آب به طور مداوم جهت کاهش دمای حاصل از تابش UV درون این محفظه جریان دارد، تشکیل شده است (تصویر شماره ۱).



تصویر شماره ۱: طرح شماتیک راکتور مورد استفاده جهت فرآیند فتوکاتالیزتی دی اکسید تیتانیوم

$280 \text{ W/cm}^2$  و ماکزیمم طول موج  $360 \text{ nm}$  انجام گرفت. بعد از انجام واکنش های سنتتیک، آزمایشات طبیعی بر روی آب خام زاینده رود اصفهان انجام گرفت. روش های آزمایش از کتاب روش های استاندارد برای آزمایشات فیزیکی و شیمیایی آب چاپ بیستم سال ۱۹۹۸ اقتباس شد (۲۳). پس از انجام آزمایشات برای تجزیه و تحلیل داده ها از نرم افزار اکسل و از ضریب همبستگی پیرسن با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه ۱۶ استفاده گردید.

### یافته ها:

در بررسی کیفیت شیمیایی آب زاینده رود طی ۴ فصل (بهار، تابستان، پاییز، اسفند)، میانگین اسید هیومیک، PH، کلسیم و منیزیم آن به ترتیب  $82 \pm 2.5$ ،  $7.7 \pm 0.5$ ،  $138 \pm 0.4 \text{ mg/L}$  و  $51.125 \pm 1 \text{ mg/L CaCO}_3$  (جدول شماره ۱).

آزمایش را برداشته و با تغییر در یک پارامتر و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها آزمایشات انجام گرفت. کلیه آزمایشات در دمای  $20 \pm 1$  توسط همزن مغناطیسی (مدل Heidolph MR 3001) که با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه به طور یکنواخت در حرکت است. در یک راکتور بسته مجهز به سیستم گردش آب خنک کننده انجام گرفت.

در این تحقیق راکتور آزمایش جهت اکسیداسیون فتوکاتالیتیکی از جنس پلکسی گلس به حجم مفید ۱۰۰۰ میلی لیتر و با ابعاد  $12 \times 15 \times 10$  سانتی متر ساخته شد که در

جهت جلوگیری از اثر پرتو UV و امکان بازتاب پرتو فرابنفش خروجی از راکتور و افزایش راندمان فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیتیکی محلول حاوی اسید هیومیک (HA)، راکتور به وسیله فویل آلومینیومی پوشیده شد.

در هر فاصله زمانی ۱۵ دقیقه مقدار  $20 \text{ mL}$  از مخلوط واکنش گرفته شده و نمونه ها به مدت ۱۵ دقیقه با دور  $4000 \text{ rpm}$  سانتریفیوژ شده (مدل Centrifuge-150)، سپس محلول رویی با فیلتر  $0.2 \mu\text{m}$  از نوع PTFE فیلتر گردید تا ذرات کاتالیست از مخلوط واکنش حذف گردد. مقدار اسید هیومیک باقیمانده توسط دستگاه اسپکتروفتومتری UV (Schimadzu UV-1800) در طول موج  $254 \text{ nm}$  قرائت گردید. آزمایشات سه مرتبه تکرار و نتایج بر اساس میانگین این تکرارها گزارش گردید (۲۰). در کلیه مراحل، آزمایشات با شدت اشعه UV برابر با

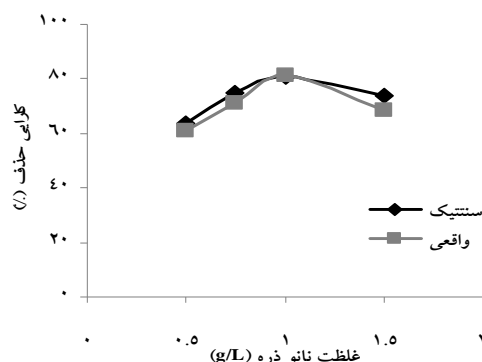
تأثیر غلظت های مختلف نانو ذره دی اکسید تیتانیوم در حذف اسید هیومیک با استفاده از فرآیند UV/TiO<sub>2</sub> در نمونه واقعی و نمونه سنتتیک با زمان ماند ۶۰min، غلظت اسید هیومیک ۱/۳۸mg/L و pH= ۷ نشان داد در مقادیر بیشتر از ۱g/L از نانو ذره تیتانیوم راندمان حذف اسید هیومیک توسط فرآیند UV/TiO<sub>2</sub> کاهش می یابد؛ لذا مقدار ۱g/L به عنوان مقدار نانو ذره بهینه انتخاب شد (نمودار شماره ۱). بر اساس تجزیه و تحلیل آماری و با توجه به ضریب همبستگی پیرسون بین غلظت های مختلف TiO<sub>2</sub> و

راندمان حذف HA به روش UV/TiO<sub>2</sub> در نمونه سنتتیک و واقعی (به ترتیب با  $r=0/5$  و  $r=0/32$ ) رابطه مستقیم وجود دارد. یعنی با افزایش غلظت TiO<sub>2</sub> راندمان فرآیند UV/TiO<sub>2</sub> افزایش می یابد. بین غلظت های مختلف TiO<sub>2</sub> و راندمان حذف HA به روش UV/TiO<sub>2</sub> در نمونه سنتتیک ( $P=0/5$ ) و واقعی ( $P=0/672$ ) بین فرآیند فتوکاتالیستی UV/TiO<sub>2</sub> و درصد حذف اسید هیومیک رابطه معنی داری وجود نداشت.

جدول شماره ۱: میانگین کیفیت شیمیایی آب خام زاینده رود طی ۴ فصل

پارامتر	واحد	مینیمم	ماکزیمم	میانگین $\pm$ انحراف معیار
اسیدیته	pH	۷/۴	۸	۷/۷۰ $\pm$ ۰/۰۵
کدورت	NTU	۱۵	۱۷	۱۶/۱۶ $\pm$ ۰/۷۲
هدایت الکتریکی	$\mu\text{S}/\text{cm}$	۵۴۸/۵	۱۵۵۲	۵۴۹/۷۵ $\pm$ ۰/۴۴
کلسیم	mg/L CaCO <sub>3</sub>	۸۰	۸۴	۸۲/۰۰ $\pm$ ۲/۵۰
منیزیم	mg/L CaCO <sub>3</sub>	۴۹	۵۲/۵	۵۱/۱۳ $\pm$ ۱/۸۰
سختی کل	mg/L CaCO <sub>3</sub>	۱۳۰	۱۳۶	۱۳۳/۱۳ $\pm$ ۴/۷۰
سولفات	mg/L	۲۷/۵	۳۱	۲۹/۰۰ $\pm$ ۱/۶۳
کل جامدات محلول	mg/L	۳۰۱/۵	۳۰۳/۶	۳۰۲/۵۰ $\pm$ ۰/۶۸
کل کربن آلی (TOC)	mg/L	۴/۲	۵/۱	۴/۶۸ $\pm$ ۰/۱۴
اسید هیومیک	mg/L	۱/۳	۱/۴۸	۱/۳۸ $\pm$ ۰/۰۱

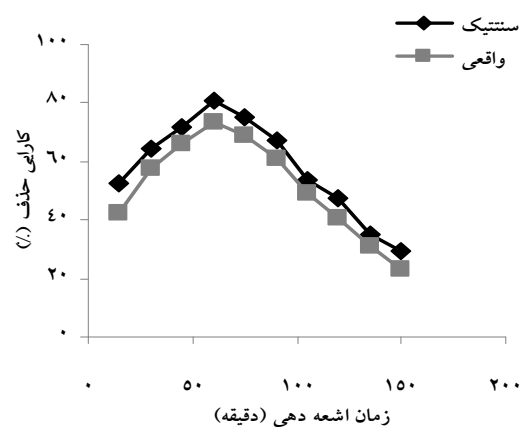
در تأثیر مقادیر pH متفاوت جهت حذف اسید هیومیک با استفاده از فرآیند UV/TiO<sub>2</sub> در نمونه واقعی و سنتتیک تحت شرایطی که دی اکسید تیتانیوم ۱g/L، غلظت اسید هیومیک ۱/۳۸mg/L و زمان تماس ۶۰ دقیقه، در pH= ۳ بالاترین کارایی حذف اسید هیومیک به دست آمد؛ بر این اساس برای فرآیند UV/TiO<sub>2</sub> در نمونه واقعی و سنتتیک، pH= ۳ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. بر اساس نتایج و با توجه به ضریب همبستگی پیرسون بین pH و راندمان حذف HA به روش UV/TiO<sub>2</sub> در نمونه سنتتیک و واقعی به ترتیب با  $r=-0/863$  و  $r=-0/976$  رابطه معکوس وجود دارد. یعنی با افزایش pH راندمان فرآیند UV/TiO<sub>2</sub> کاهش یافته است (نمودار شماره ۲). بین pH و راندمان



نمودار شماره ۱: بررسی اثر غلظت های مختلف نانو ذره دی

اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) بر روی کارایی حذف اسید هیومیک (HA) در نمونه سنتتیک و واقعی به روش UV/TiO<sub>2</sub>.

زمان ماند ۶۰ دقیقه، غلظت اسید هیومیک ۱/۳۸mg/L و pH=۷



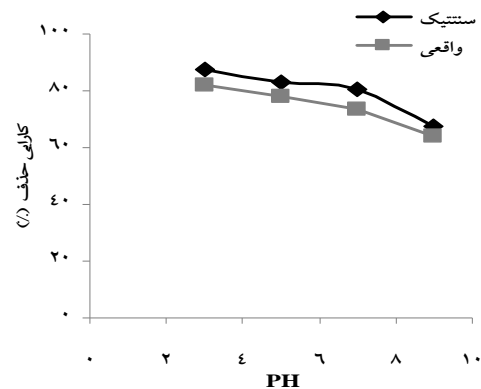
### نمودار شماره ۳: بررسی اثر زمان های اشعه دهی متفاوت بر کارایی

حذف اسید هیومیک در نمونه سنتتیک و واقعی به روش UV/TiO<sub>2</sub>

تحت شرایط دی اکسید تیتانیوم ۱g/L، غلظت اسید هیومیک ۱/۳۸mg/L و pH=۷

در بررسی تأثیر مقادیر مختلف کاتیون های کلسیم و منیزیم در حذف اسید هیومیک با استفاده از فرآیند UV/TiO<sub>2</sub> در نمونه سنتتیک و واقعی در شرایط دی اکسید تیتانیوم ۱g/L، pH=۷، زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت اسید هیومیک ۱/۳۸mg/L، نتایج نشان می دهد که یون کلسیم و منیزیم باعث افزایش در کارایی حذف اسید هیومیک می شود. بر این اساس و با توجه به ضریب همبستگی پیرسون بین غلظت های مختلف Ca<sup>2+</sup> در محلول سنتتیک و واقعی به ترتیب با  $r=0/933$  و  $r=0/919$  و راندمان حذف HA به روش UV/TiO<sub>2</sub> رابطه مستقیم وجود داشت. همین طور بین غلظت های مختلف Mg<sup>2+</sup> در محلول سنتتیک و واقعی به ترتیب با  $r=0/987$  و  $r=0/924$  و راندمان حذف HA به روش UV/TiO<sub>2</sub> رابطه مستقیم وجود داشت. در واقع با افزایش غلظت کاتیون های Ca<sup>2+</sup> و Mg<sup>2+</sup> راندمان فرآیند UV/TiO<sub>2</sub> افزایش یافت (نمودار شماره ۵، ۴). بین فرآیند فتوکاتالیستی UV/TiO<sub>2</sub> و درصد حذف اسید هیومیک در غلظت های مختلف Ca<sup>2+</sup> در هر دو نمونه سنتتیک و حقیقی رابطه معنی داری وجود نداشت ( $P>0/05$ ). بین فرآیند فتوکاتالیستی UV/TiO<sub>2</sub> و درصد

حذف HA به روش UV/TiO<sub>2</sub> در نمونه سنتتیک رابطه معنی داری وجود نداشت ( $P=0/137$ )؛ ولی در نمونه واقعی رابطه معنی دار به دست آمد ( $P=0/024$ ).



### نمودار شماره ۴: بررسی اثر pH های متفاوت بر کارایی حذف

اسید هیومیک در نمونه سنتتیک و واقعی به روش UV/TiO<sub>2</sub>

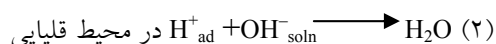
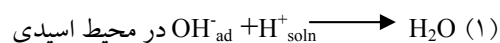
در شرایط دی اکسید تیتانیوم ۱g/L، غلظت اسید هیومیک ۱/۳۸mg/L و زمان تماس ۶۰ دقیقه.

در تأثیر مقادیر زمان های اشعه دهی متفاوت جهت حذف اسید هیومیک با استفاده از فرآیند UV/TiO<sub>2</sub> در نمونه واقعی و سنتتیک تحت شرایط دی اکسید تیتانیوم ۱g/L، غلظت اسید هیومیک ۱/۳۸mg/L و pH=۷ در زمان اشعه دهی ۶۰ دقیقه بالاترین کارایی حذف اسید هیومیک به دست آمد. بر این اساس برای فرآیند UV/TiO<sub>2</sub> در نمونه واقعی و سنتتیک، زمان اشعه دهی ۶۰ دقیقه به عنوان زمان اشعه دهی بهینه انتخاب شد (نمودار شماره ۳). بر اساس نتایج و با توجه به ضریب همبستگی پیرسون بین زمان اشعه دهی و راندمان حذف HA به روش UV/TiO<sub>2</sub> در نمونه سنتتیک و واقعی به ترتیب با  $r=0/672$  و  $r=-0/614$  رابطه معکوس وجود داشت. یعنی با افزایش زمان اشعه دهی راندمان فرآیند UV/TiO<sub>2</sub> کاهش یافته است. بین درصد حذف اسید هیومیک و زمان اشعه دهی در فرآیند فتوکاتالیستی UV/TiO<sub>2</sub> در هر دو نمونه سنتتیک و واقعی رابطه معنی داری وجود داشت ( $P<0/05$ ).

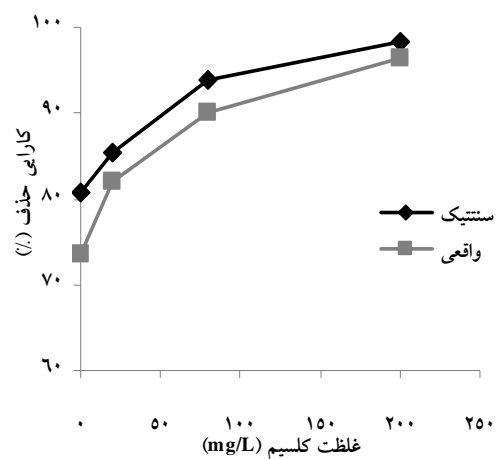
## بحث:

تأثیر غلظت های مختلف نانو ذره  $\text{TiO}_2$  بر روی کارایی حذف نشان می دهد که با افزایش غلظت  $\text{TiO}_2$  تا حدود ۱g/L حذف HA افزایش می یابد و بیش از این مقدار کارایی حذف کاهش می یابد. غلظت بهینه کاتالیست  $\text{TiO}_2$  جهت حذف ۱HAg/L است. در ابتدا شاید فرض شود که با افزایش در غلظت نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  تعداد محل جذب نیز افزایش یافته و بر کارایی حذف افزوده می شود در صورتی که افزایش غلظت نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  باعث افزایش کدورت و رنگ می گردد. با افزایش نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  و افزایش کدورت باعث بلوکه شدن اشعه ی UV گذرنده از عمق راکتور گردیده و افزایش نامحسوسی در راندمان حذف HA مشاهده می شود. بنابراین تأثیر همزمان این دو پارامتر باعث کاهش کارایی حذف می شود. از دیگر دلایل افزایش کارایی حذف تا غلظت ۱g/L اثر مثبت محل های جذب در سطح نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  است. Yang و همکاران در کره جنوبی (۲۰۰۶) نیز به نتایج مشابهی با مطالعه حاضر رسیدند (۱۰). Hung و همکاران در چین (۲۰۰۸) طی مطالعه ای بر روی تجزیه مواد آلی توسط اکسیداسیون فتوکاتالیتیکی با نانو ذره  $\text{TiO}_2$  مشاهده نمودند که غلظت بهینه نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  در محدوده ۱g/L-۰/۱ است و با افزایش میزان کاتالیست از کارایی حذف کاسته می شود (۲۱).

بر اساس نتایج، تحت شرایط اسیدی خصوصاً در  $\text{pH}=3$  کاهش ۸۷/۴٪ و ۸۲/۱۶٪ در غلظت HA به ترتیب در نمونه سنتتیک و واقعی مشاهده نمودیم. Marrison در سال ۱۹۸۰ موازنه جذب  $\text{H}^+$  و  $\text{OH}^-$  را روی ذرات  $\text{TiO}_2$  نشان داد. جذب  $\text{H}^+$  و  $\text{OH}^-$  در سطح  $\text{TiO}_2$  موازنه نشده و وابسته به pH محلول است.

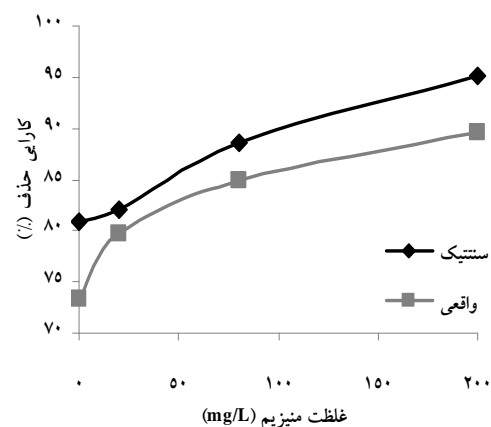


حذف اسید هیومیک در غلظت های مختلف  $\text{Mg}^{2+}$  در محلول سنتتیک رابطه معنی داری وجود داشت ( $P=0/01$ )؛ ولی بین فرآیند فتوکاتالیستی UV/ $\text{TiO}_2$  و درصد حذف اسید هیومیک در غلظت های مختلف  $\text{Mg}^{2+}$  در محلول واقعی رابطه معنی داری وجود نداشت ( $P=0/07$ ).



**نمودار شماره ۴: تأثیر غلظت اولیه  $\text{Ca}^{2+}$  بر کارایی حذف هیومیک در نمونه سنتتیک و واقعی به روش UV/ $\text{TiO}_2$ .**

در شرایط دی اکسید تیتانیوم ۱g/L،  $\text{pH}=7$  زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت اسید هیومیک ۱/۲mg/L.



**نمودار شماره ۵: تأثیر غلظت اولیه  $\text{Mg}^{2+}$  بر کارایی حذف هیومیک در نمونه سنتتیک و واقعی به روش UV/ $\text{TiO}_2$ .**

در شرایط دی اکسید تیتانیوم ۱g/L،  $\text{pH}=7$  زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت اسید هیومیک ۱/۲mg/L.

در حقیقت جذب  $H^+$  و  $OH^-$  در سطح  $TiO_2$  وابسته به نقطه صفر ایزوالکتریک ذرات  $TiO_2$  روی سطح  $H^+$  و  $OH^-$  است (۲۲). نقطه صفر ایزوالکتریک  $TiO_2$  در  $pH = 6/3$  است (۲۳). در  $pH < 6/3$  بارهای مثبت در ترکیب با  $TiO_2$  ( $TiO_2-H^+$ ) یک سطح مناسب برای جذب مولکول های  $HA$  با بار منفی ایجاد می کنند؛ اما در  $pH > 6/3$  سطح  $TiO_2$  اساساً دارای بار منفی  $TiO_2(OH)^-$  شده که یک شرایط نامناسب را جهت نزدیک شدن به مولکول های  $HA$  که دارای بار منفی هستند ایجاد می نماید. بنابراین در  $pH > 6/4$  به دلیل نیروی دافعه الکترواستاتیک بین سطح  $HA$  و  $TiO_2$  حذف بسیار مشکل است. نتایج ما با مطالعات Fu و همکاران (۲۰۰۶) در چین و Bekbolet و همکاران ترکیه (۲۰۰۲) مطابقت دارد (۲۵، ۲۴). Liu و همکاران در استرالیا (۲۰۰۸) نشان دادند که گروه های خاصی از ترکیبات آلی نظیر کربوکسیلیک اسیدها جذب خوبی به داخل سطح ذرات  $TiO_2$  در  $pH$  های اسیدی داشته اند در حالی که دیگر ترکیبات نظیر الکل و ترکیبات آلیفاتیک اشباع شده زنجیر بلند جذب خوبی به داخل سطح ذرات  $TiO_2$  ندارند (۱). Selcuk و Bekbolet در ترکیه (۲۰۰۸) در مطالعه ای که بر روی جذب فتوکاتالیستی و فتوالکتریک کاتالیستی اسید هیومیک بر روی فتوآندهای پوشیده از  $TiO_2$  داشتند، مشاهده نمودند که در  $pH$  کمتر از نقطه ایزوالکتریک کارایی حذف افزایش می یابد (۱۱).

زمان اشعه دهی یکی از متغیرهای مؤثر در افزایش عملکرد سیستم های فتوکاتالیستی است. با توجه به نتایج حاصله مشاهده شد در زمان تماس ۶۰ دقیقه به حداکثر میزان حذف می رسیم و سرعت حذف با افزایش زمان تماس کاهش می یابد. این امر را می توان به دلیل تجزیه سریع اسید هیومیک در ۶۰ دقیقه ابتدایی فرآیند توسط رادیکال های آزاد تولید شده ناشی از برانگیختگی الکترونی نانو ذرات  $TiO_2$  دانست. با افزایش زمان ماند از تولید رادیکال هیدروکسیل کاسته نشده بلکه با تجزیه  $HA$  غلظت مواد آلی حد واسط

افزایش یافته و رادیکال های تولید شده صرفه تجزیه این ترکیبات می شود. Quan و همکاران در چین (۲۰۰۶) که مطالعه ای بر روی تجزیه فتوکاتالیستی پنتا کلروفل در محلول های آبی با استفاده از  $TiO_2$  انجام دادند مشاهده نمودند که با افزایش زمان تماس تا ۱۲۰ دقیقه در  $pH$  های مختلف بر کارایی حذف، افزوده شده و از غلظت آلاینده پنتا کلروفل کاسته می شود (۲۶). Al-Rasheed و Cardin در انگلستان (۲۰۰۳) ثابت کردند تحت شرایط بهینه در مدت زمان ۱ ساعت به ۹۵٪ از کارایی حذف  $HA$  با روش اکسیدسیون فتوکاتالیستی دست می یابند (۲۷).

کلسیم و منیزیم از جمله کاتیون های مهم عامل سختی در آب می باشند. این کاتیون ها در رفتارهای جذب  $HA$  به داخل نانو ذرات  $TiO_2$  و به علاوه اکسیداسیون فتوکاتالیستی  $HA$  مؤثرند. مولکول های  $HA$  نمی توانند به طور مؤثری بر روی سطح ذرات  $TiO_2$  در  $pH > 7$  جذب شوند؛ اما در حضور یون کلسیم و منیزیم پیشرفت قابل ملاحظه ای از جذب  $HA$  به داخل سطح نانو ذرات  $TiO_2$  را مشاهده نمودیم. همانطور که از نتایج آزمایشات سنتتیک و واقعی در یافته های آزمایش مشاهده می شود حضور یون های  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  به طور قابل ملاحظه ای سرعت جذب  $HA$  را به داخل ذرات  $TiO_2$  افزایش می دهند. در  $pH = 7$  برای محلول سنتتیک با زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت  $TiO_2 = 1 g/L$  در مقادیر  $(0, 20, 40, 200 mg/L)$  از یون های  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  به ترتیب کارایی حذف (۹۵/۸۸، ۱۲/۸۲، ۶/۱۱، ۸۰/۹۶) و (۹۸/۹۳، ۳۵/۸۶، ۸۵/۳۶، ۸۰/۶۹) درصدی را داشتیم. این به دلیل اینست که: (۱) یون های  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  بارهای منفی سطح  $TiO_2$  و  $HA$  را که در مقادیر  $pH > 7$  دریافت نموده، خنثی کرده و باعث کاهش نیروی دافعه بین مولکولی می شوند. (۲) یون کلسیم به صورت پلی بین  $HA$  معلق در محلول و  $HA$  جذب شده روی سطح  $TiO_2$  عمل می کند (۱۵).

در واقع با افزایش میزان غلظت یون های  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  میزان جذب  $HA$  به داخل سطح  $TiO_2$  افزایش



## نتیجه گیری:

تجزیه HA به طور قابل ملاحظه ای در pH کمتر از ۶ افزایش می یابد و همین طور با افزایش کاتیون های کلسیم و منیزیم کارایی حذف افزایش می یابد. اضافه کردن کاتیون های  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  در محلول آبی باعث ایجاد شرایط مناسبی جهت حذف HA در سطح  $TiO_2$  می شود و از این رو حذف فتواکسیداسیون افزایش می یابد. سرعت تجزیه HA همینطور تابعی از غلظت  $TiO_2$  در محلول است. در نهایت می توان اذعان نمود که فرآیند فتوکاتالیستی  $TiO_2$  منجر به کاهش قابل ملاحظه ای در مواد هیومیکی موجود در آب می شود. این فرآیند قادر است مولکول HA را تجزیه نموده و یا دوباره ساختار HA را بسازد و آن را تبدیل به مواد آلی غیر قابل تجزیه و بیشتر به مواد آلی قابل تجزیه تبدیل نماید. این فرآیند در سیستم های کوپل شده فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی در تصفیه خانه های آب و فاضلاب مهم است. اگر آب یا فاضلاب حاوی میزان بالایی از ترکیبات مقاوم و سختی بالا باشند با یک تصفیه فتوکاتالیستی مقدماتی این ترکیبات شکسته و به محصولات جانبی قابل تجزیه تغییر شکل می دهند و این باعث افزایش کارایی مرحله تجزیه بیولوژیکی شده در نتیجه منجر به کاهش هزینه های تصفیه ای می شود.

## تشکر و قدردانی:

این تحقیق حاصل پایان نامه دانشجویی در مقطع کارشناسی ارشد می باشد که در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان و با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری این دانشگاه انجام گرفته و است. بدینوسیله مراتب تشکر محققین از حمایت های بی دریغ آنان اعلام می گردد.

می یابد. این حاکی از این است که احتمالاً تأثیر خنثی سازی بارهای منفی سطح جاذب و ماده جذب شونده بیش از سایر پارامترها می تواند باشد؛ زیرا با افزایش غلظت کاتیون های  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  میزان بار مثبت ناشی از این دو کاتیون نیز افزایش می یابد. نتایج حاصله با نتایج آزمایشات Li و همکاران در هنگ کنگ که بر روی اکسیداسیون فتوکاتالیستی HA با افزایش کاتیون های قوی انجام دادند مطابقت داشت (۱۶). Dionasiou و همکاران ثابت کردند که کاتیون های قوی در محلول حاوی  $TiO_2$  ظرفیت جذب و مکانیسم جذب را تحت تأثیر قرار می دهند؛ اما سرعت اکسیداسیون فتوکاتالیستی را به طور قابل ملاحظه ای تحت تأثیر قرار نمی دهند (۲۸). Chen و همکاران گزارش دادند که یون های منیزیم اکسیداسیون فتوکاتالیستی ۲- کلروفل را افزایش می دهند؛ اما سرعت معدنی شدن ۲- کلروفل را به طور قابل ملاحظه ای تحت تأثیر قرار نمی دهند (۲۹). با توجه به نتایج آزمایش مشاهده می شود که کارایی حذف در نمونه سنتتیک بالاتر از نمونه های واقعی است این به دلیل این است که در نمونه سنتتیک به جز اسید هیومیک هیچ گونه ماده آلی دیگری وجود ندارد؛ اما در نمونه واقعی علاوه بر وجود اسید هیومیک وجود سایر ترکیبات آلی (کل کربن آلی TOC) و سایر عوامل مداخله گر نظیر کدورت، میکروارگانیسم ها و عوامل فیزیکوشیمیایی محیطی (نور خورشید، دما، pH و ....) نیز وجود داشته که بخشی از رادیکال های هیدروکسیل تولیدی و حفره های ناشی از برانگیختگی الکترونی صرف تجزیه این ترکیبات می شود. بنابراین راندمان محلول واقعی نسبت به محلول سنتتیک تحت شرایط بهینه حذف کمتر است.

## منابع:

1. Liu S, Lim M, Fabris R, Chow C, Chiang K, Drikas M, et al. Removal of humic acid using  $TiO_2$  photocatalytic process- Fractionation and molecular weight characterization studies. J Chemosphere. 2008; 72(2): 263-71.
2. Mesdaghinia A, Mahvi AH, Vaezi F, Rafiei MT. Using coagulation process in optimizing natural organic matter. J Wat Waste Wat. 2006; 57: 1-7.

3. Zaozoli M, Mesdaghinia A. Properties of the components of organic matter in surface water sources, Tehran. Iran J Health Environ. 2008; 1(1): 1-7.
4. Xue G, Liu H, Chen Q, Hills C, Tyrer M, Innocent F. Synergy between surface adsorption and photocatalysis during degradation of humic acid on TiO<sub>2</sub>/activated carbon composites. J Hazard Mater. 2011; 186(1): 765-72.
5. Danae Doulia Ch, Leodopoulos K, Gimouhopoulos F. Rigas. adsorption of humic acid on acid-activated greek bentonite. J Colloid Interf Sci. 2009; 340(2): 131-41.
6. Qasim SR, Edward MM, Guang Z. Water works engineering: planning design and operation prentice. New Dheli: Hall Inc; 2002.
7. USEPA. Enhanced coagulation and Enhanced precipitative softening Guidance Manual.: USA: EPA. 1999.
8. Li XZ, Li FB, Fan CM, Sun YP. Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO<sub>2</sub> mesh photoelectrode. Water Res. 2002; 36(9): 2215-24.
9. Wiszniowski J, Robert D, Surmacz-Gorska J, Miksch K, Weber J-V. Photocatalytic decomposition of humic acids on TiO<sub>2</sub>: Part I: Discussion of adsorption and mechanism. J Photochem Photobiol A: Chem. 2002; 152(1-3): 267-73.
10. Yang JK, Lee SM. Removal of Cr(VI) and humic acid by using TiO<sub>2</sub> photocatalysis. Chemosphere. 2006; 63(10): 1677-84.
11. Selcuk H, Bekbolet M. Photocatalytic and photoelectrocatalytic humic acid removal and selectivity of TiO(2) coated photoanode. Chemosphere. 2008; 73(5): 854-8.
12. Lin C, Lin KS. Photocatalytic oxidation of toxic organohalides with TiO<sub>2</sub>/UV: the effects of humic substances and organic mixtures. Chemosphere. 2007; 66(10): 1872-7.
13. Liu H, Zhou Y, Huang H, Feng Y. Phthalic acid modified TiO<sub>2</sub> and enhanced photocatalytic reduction activity for Cr(VI) in aqueous solution. J Desalin. 2011; 278(1-3): 434-7.
14. Nefedov VI, Teterin M, Yu A, Lebedev AM. Electron spectroscopy for chemical analysis investigation of the interaction of uranyl and calcium ions with Has. J Inorg Chim Acta. 1998; 273: 234-37.
15. Yoon SH, Lee CH, Kim KJ, Fane AG. Effect of calcium ion on the fouling of nanofilter by HA in drinkingwater production. J Water Res. 1998; 32 (7): 2180-86.
16. Li XZ, Fan CM, Sun YP. Enhancement of photocatalytic oxidation of humic acid in TiO<sub>2</sub> suspensions by increasing cation strength. Chemosphere. 2002; 48(4):453-60.
17. Bertelli M, Selli E. Reaction paths and efficiency of photocatalysis on TiO<sub>2</sub> and of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysis in the degradation of 2-chlorophenol. J Hazard Mater. 2006; 138(1); 46-52.
18. Hoffmann MR, Martin ST, Choi WD, Bahnemann W. Environmental application of semiconductor photocatalysis. Chem Rev. 1995; 95: 69-96.
19. Wang L, Wang N, Zhu L, Yu H, Tang H. Photocatalytic reduction of Cr(VI) over different TiO<sub>2</sub> photocatalysts and the effects of dissolved organic species. J Hazard Mater. 2008; 152(1): 93-9.
20. Clesceri Lenore S, Greenberg AE, Eaton Andrew D. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20<sup>th</sup> ed. Baltimore: United Book Press Inc; 1998.
21. Huang X, Leal M, Li Q. Degradation of natural organic matter by TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation and its effect on fouling of low-pressure membranes. Water Res. 2008; 42(4-5): 1142-50.
22. Marrison SR. Electrochemistry at semiconductor and oxidation metal electrodes. Kluwer Academic: Plenum Pub; 1980.
23. O'Shea KE, Cardona C. The reactivity of phenol in irradiated aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub> mechanistic changes as a function of solution pH. J Photochem Photobiol A: Chem. 1996; 91(1): 67-72.
24. Fu J, Ji M, Zhao Y, Wang L. Kinetics of aqueous photocatalytic oxidation of fulvic acids in a photocatalysis-ultrafiltration reactor (PUR). Sep Purif Technol. 2006; 50(1): 107-113.
25. Bekbolet M, Suphandag AS, Uyguner CS. An investigation of the photocatalytic efficiencies of TiO<sub>2</sub> powders on the decolourisation of humic acids. J Photochem Photobiol Chem. 2002; 148(1-3):121-28.
26. Quan X, Ruan X, Zhao Y, Chen S. Photoelectrocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution using a TiO<sub>2</sub> nanotube film electrode. J Environmental Pollution 2007; 147(2):409-14.

27. AL- rasheed R ,Cardine DJ. Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 1. Artificial seawater: influence of  $\text{TiO}_2$ , temperature, pH, and air-flow. J Chemosphere 2003;51(9): 925-33.
28. Dionasiou DD, Suidan MT, Bekou E, Baudin I, Laine JM. Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water. Appl Catal B. 2000; 26 (3):153–71.
29. Chen JN, Chan YC, Lu MC. Photocatalytic oxidation of chlorophenols in the presence of manganese ions. Water Sci Technol. 1999; 39 (10–11):225–30.

## Effect of cations $\text{Ca}^{2+}$ and $\text{Mg}^{2+}$ on the removal efficiency of humic acid by $\text{UV/TiO}_2$

Malakootian M<sup>1\*</sup>, Yaghmaeian K<sup>2</sup>, Mansoori F<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Environmental Health Engineering Research Center, Environmental Health Dept., Kerman University of Medical Sciences, Kerman, I.R. Iran; <sup>2</sup>Environmental Health Dept., Tehran University of Medical Sciences, Tehran, I.R. Iran; <sup>3</sup>Student, Environmental Health Dept., Kerman University of Medical Sciences, Kerman, I.R. Iran.

Received: 20/Jan/2013      Accepted: 20/Aug/2014

**Background and aims:** Humic acid (HA) is released from degradation of plant and animal components. Humic substances contribute to chlorination as precursors of disinfection by-products. This study was conducted to investigate the effect of cations  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  on the removal efficiency of humic acid by the titanium dioxide nanoparticle ( $\text{UV/TiO}_2$ ).

**Methods:** In this quasi-experimental study, the effect of different variables such as pH, contact time, various concentrations of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , and  $\text{Mg}^{2+}$  on the removal efficiency of humic acid by the  $\text{UV/TiO}_2$  on synthetic water and raw water of Zayandehroud in Isfahan was studied. The results obtained were analyzed using Pearson correlation coefficient test and SPSS software.

**Results:** Optimal concentration of the  $\text{TiO}_2$  catalyst for removal of HA was 1g/L. The removal efficiency was the highest in acidic conditions (pH=3) within 60 minutes of contact time. The removal efficiency of HA by the  $\text{UV/TiO}_2$  decreased with increase of contact time. The presence of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions increased the rate of HA removal by the  $\text{UV/TiO}_2$ .

**Conclusion:**  $\text{TiO}_2$  photocatalytic process results in a significant reduction in humic materials in water. If water or wastewater contains a high amount of resistant compounds and hardness, these compounds can be broken by a preliminary photocatalytic catharsis and transform to degradable by-products.

**Keywords:** Organic materials, Calcium, Magnesium, Titanium dioxide nanoparticle, Humic acid, Photocatalytic oxidation.

**Cite this article as:** Malakootian M, Yaghmaeian K, Mansoori F. Effect of cations  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  on the removal efficiency of humic acid by  $\text{UV/TiO}_2$ . J Shahrekord Univ Med Sci. 2014; 16(4): 9-20.

---

\*Corresponding author:

Environmental Health Engineering Research Center, Environmental Health Dept., Kerman University of Medical Sciences, Kerman, I.R. Iran. Tel: 00983413205074, E-mail: m.malakootian@yahoo.com